Die Systeme Erdalkalichlorid-Erdalkalioxyd und die Zersetzung der Erdalkalichloride durch Wasserdampf

---

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Herbert Jüttner

aus Glogau

Referent: Prof. Dr. phil. B. Neumann

Korreferent: Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Februar 1935

1935

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Erscheint auch in der „Zeitschrift für Elektrochemie“ **41**, 725 bis 736 (1935).

Bei vielen chemisch-technischen Prozessen fallen als Nebenprodukt große Mengen Erdalkalichlorid-, insbesondere Calciumchloridlaugen an, die den Fabrikbetrieb erheblich belasten und außerdem durch ihre Fortschaffung Schwierigkeiten machen. In der Technik ist man daher bestrebt, diese Laugen einer praktischen Verwendung zuzuführen. An Vorschlägen hierzu fehlt es in der Literatur nicht. An bevorzugter Stelle stehen hier diejenigen Versuche[1]), die sich damit befassen, durch entsprechende chemische Umsetzungen Salzsäure aus den Chloriden freizumachen, wie es technisch schon am Magnesiumchlorid durch Wasserdampfeinwirkung geschieht. Nach den Untersuchungen Moldenhauers[2]) erfolgt hier die Salzsäurebildung nach den beiden Reaktionen.

1. $MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows Mg(OH)Cl + HCl$,
2. $MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows MgO + 2\,HCl$.

Die im Gleichgewicht vorhandene Salzsäuremenge fällt bei der ersten Reaktion von etwa 70% bei 350° auf 50% bei 500°, bei der zweiten Reaktion steigt sie von 53% bei 525° auf 90% bei 700°.

Über die Zersetzung der anderen Erdalkalichloride durch Wasserdampf sind die bekannt gewordenen Angaben[3]) voller Widersprüche. Sie ergeben kein eindeutiges Bild über die Möglichkeit der HCl-Gewinnung, zumal aus den Untersuchungen nicht zu ersehen ist, wieweit die erhaltenen HCl-Ausbeuten durch Gefäßmaterialeinwirkung (SiO_2, Al_2O_3 usw.) vorgetäuscht sind. Es bedarf also neuer, einwandfreier Versuche, um die bei diesen Reaktionen vorliegenden Verhältnisse eindeutig zu klären. Da zu erwarten war, daß bei der Einwirkung von Wasserdampf auf die Chloride des Bariums, Strontiums und Calciums ebenfalls basische Chloride, Oxychloride, sich bilden werden, so ist die Kenntnis der Zustandsdiagramme der Systeme Erdalkalichlorid-Oxyd zur Aufklärung der stattfindenden Reaktionen unbedingt erforderlich. Diese Diagramme sind jedoch ebenfalls noch nicht bekannt. Ihre Bearbeitung mußte daher zuerst in Angriff genommen werden.

Die Schmelzdiagramme Erdalkalioxyd-Chlorid.

Geschmolzenes Erdalkalichlorid löst Oxyd homogen auf[4]). Die Menge des gelösten Oxydes erwies sich jedoch bei den Versuchen von Arndt[1]) außer von der Temperatur auch von der Dauer des Versuches abhängig, d. h. eine Sättigung wurde infolge der geringen Lösungsgeschwindigkeit des Erdalkalioxydes bei manchen Versuchen Arndts nicht erreicht. Seine gefundenen Löslichkeitsangaben können daher auch nur z. T. richtig sein. Die mit unseren Ergebnissen übereinstimmenden Werte seien kurz angeführt.

	Temp.	Gelöste Erdalkalioxydmengen	
		Gew.-%	Mol.-%
$CaCl_2$—CaO	800°	7,0	12,8
$SrCl_2$—SrO	942°	17,8	24,0
	960°	18,2	25,5

O. Sackur[2]) versuchte auf thermischem Wege die Schmelzpunktserniedrigung in diesen Systemen an Schmelzen bis zu 13,3 Mol.-% SrO, 13,0 Mol.-% BaO, 9,9 Mol.-% CaO zu bestimmen. Seine Befunde konnten jedoch von uns nicht reproduziert werden, vor allem scheinen die von ihm an Schmelzen mit mehr als 5 Mol.-% Oxyd beobachteten Effekte zu unscharf gewesen zu sein, als daß sie Rückschlüsse auf die Primärkristallisation zuließen.

Unsre Untersuchungen der Systeme wurden ebenfalls auf thermischem Wege durch Aufnahme von Abkühlungskurven durchgeführt. Zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse müssen zwei Bedingungen streng beachtet werden. Einmal muß Gewißheit vorliegen, daß das zugesetzte Erdalkalioxyd auch vollkommen gelöst war, was besonders bei höheren Oxydkonzentrationen Schwierigkeiten bereitete; zum andern mußte der Zutritt von Luft und vor allem von Feuchtigkeit zu den Schmelzen unbedingt vermieden werden, da sonst die Wasserdampfeinwirkung eine Abspaltung von Salzsäure bewirkt. Der zur Verwendung gelangende Permathermdraht-Ofen gestattete Temperaturen bis 1400° zu erreichen und längere Zeit konstant zu halten. Diese Temperatur genügte, um homogene Schmelzen bis zu einem Gehalte von 60 Mol.-% SrO, 65 Mol.-% BaO und 30 Mol.-% CaO zu erhalten, die also die Grenzen sind, bis zu der unsere Untersuchung dieser Systeme durchgeführt werden konnte. Gearbeitet wurde in strömender trockner Stickstoffatmosphäre. Da Magnesiatiegel sich als ungeeignet erwiesen, kieselsäure- und tonerdehaltige Massen wegen ihrer Reaktionsfähigkeit mit den Schmelzen nicht in Frage kamen, so wurden Reinnickeltiegel (80 bis 100 mm lang, 23 bis 24 mm ∅) ver-

[1]) Vgl. Ullmanns Enzykl. B. 3, S. 40.

[2]) W. Moldenhauer, Ztschr.anorgan. allg. Chem. **51**, 378 (1907), vgl. dazu J. Kato u. K. Tachiki, Journ. Soc. chem. Ind. Japan, Chem. Zentralbl. **1928**, II, 843.

[3]) Robinson, Smith u. Briscoe, Journ. Chem. Soc. London, **1926**, 836. Chem. Zentralbl. **1926**, II, 549. Proceed. Univ. Durham, **7**, 161 (1926). Chem. Zentralbl. **1927**, I, 1781. Pelouze, Compt. rend. **52**, 1267.

[4]) Smith, Ann. **159**, 84.

[1]) K. Arndt, Ber. **40**, 427 (1907). Arndt u. Löwenstein, Ztschr. Elektrochem. **15**, 784 (1909).

[2]) O. Sackur, Ztschr. physikal. Chem. **78**, 568 (1912).

wandt, die nur sehr wenig angegriffen werden. Das Platinthermoelement befand sich inmitten der Substanz in einem ebenfalls durch eine Nickelhülle geschützten Pythagorasrohr. Während des Erhitzens und Abkühlens wurde die Schmelze mit einem Nickelstab kräftig durchgerührt. Das Einsetzen des Tiegels mit dem abgewogenen Schmelzsatz erfolgte bei 600°. Um eine vollständige Lösung des Oxyds zu erreichen, wurde sodann die Temperatur 100 bis 200° über die Schmelztemperatur (Temperatur der Primärkristallisation) des Gemisches erhöht, und 1 bis 2 Stunden (eventuell länger) konstant gehalten. Die Abkühlungsgeschwindigkeit bei der die reproduzierbaren Kurven aufgenommen wurden, beträgt etwa 100° in 18 bis 20 Minuten.

Das Schmelzdiagramm $SrCl_2$-SrO.

Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der einzelnen Schmelzsätze waren reines Strontiumoxyd „Kahlbaum", mit einem Gehalt von 99,96% SrO, und kristallisiertes Strontiumchlorid mit 6 Molen Kristallwasser, das nach einer 12-stündigen Entwässerung im Aluminiumblock bei etwa 240° C einen Reinheitsgrad von 99,61% $SrCl_2$ aufwies. Bei der Mischung der Schmelzsätze wurde stets so verfahren, daß zunächst in den Nickeltiegel eine bestimmte Menge wasserfreies $SrCl_2$, meist 12,5 bis 14 g eingewogen, und darauf, je nach der gewünschten Zusammensetzung der Schmelze, die notwendige Menge Oxyd zugesetzt wurde. Die Berechnung des Oxydzusatzes erfolgte nach der Formel:

$$Z = \frac{E \cdot B \cdot P}{A \cdot (100 - P)}.$$

In dieser Formel bedeutet Z = g des erforderlichen Oxydes, E = Einwaage an Chlorid, B = Molgewicht des Oxydes, A = Molgewicht des Chlorides und P = Molprozente Oxyd in der Schmelze. Im allgemeinen konnte davon Abstand genommen werden, für jeden Schmelzsatz eine vollkommen neue Ausgangsmischung herzustellen. Es wurde daher so verfahren, daß, wenn eine Mischung abgekühlt war, für die nächste oxydreichere Schmelze die erforderlichen Gramm SrO zugewogen wurden. Lediglich bei den oxydreicheren Schmelzen, die über 1200° erhitzt werden mußten, war es notwendig, mit frischen Mischungen zu arbeiten, weil sonst durch Sublimation von $SrCl_2$ leicht eine Änderung der Schmelzzusammensetzung erfolgen konnte. Bei einer anaytischen Kontrolle der Schmelzzusammensetzungen mußten verschiedene Vorsichtsmaßregeln beachtet werden. So erwies es sich z. B. als unstatthaft, die dem Schmelzfluß entnommenen Proben zur Lösung mit kalter oder heißer verdünnter HNO_3 zu behandeln, weil dadurch leicht Chlor in Freiheit gesetzt wurde und das Analysenresultat verfälschte. Deshalb wurde wie folgt verfahren: Aus der vollständig homogenisierten Schmelze wurde durch kurzes Eintauchen eines kalten Nickelstabes eine Probe entnommen und im Becherglas durch Digerieren mit kaltem, destilliertem Wasser behandelt. Die Probe zerfiel dabei nach $^1/_2$ bis 1 Stunde z. T. zu einem weißen, pulvrigen Rückstand, z. T. ging sie in Lösung. Die Lösung wurde abfiltriert und ihr Gehalt an Cl_2 durch Titration, der Gehalt an Sr gewichtsanalytisch als $SrSO_4$ ermittelt. Der Rückstand, der meist bis auf geringe Spuren chlorfrei war, wurde durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht und auch hier das Sr als $SrSO_4$ gewichtsanalytisch bestimmt. Die analytische Kontrolle erstreckte sich nur auf einige der untersuchten Schmelzzusammensetzungen, da, wie die nachstehende Tabelle zeigt, die Abweichungen der analytischen Untersuchung von dem theoretischen Gehalt der Schmelzen an SrO nur geringfügig sind.

Zusammensetzung in Mol-% SrO nach Einwaage	% Sr	% Cl_2	Gew.-% $SrCl_2$	Analyt. gef. Zusammensetzung in Mol-% SrO
16,02	58,50	39,80	88,94	15,98
25,00	60,19	36,70	82,02	25,12
50,00	66,31	26,96	60,05	50,45

Die Temperaturen der auf den Abkühlungskurven gefundenen Knicke und Haltepunkte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Das auf Grund

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	Mol.-%		Gew.-%		Haltepunkt für die Schmelztemperatur	Haltezeit	Knickpunkt für die Primärkristallisation	Haltepunkt für die Eutektikumstemp.	Haltepunkt für die Umwandlungstemp.	Haltezeit
	SrO	$SrCl_2$	SrO	$SrCl_2$						
1	0,0	100,00	0,00	100,00	875°	3′	—	—	—	—
2	5,0	95,00	3,33	96,67	—	—	—	825°	—	—
3	10,00	90,00	6,77	93,23	—	—	916°	825°	—	—
4	15,00	85,00	10,34	89,66	—	—	964°	825°	—	—
5	16,00	84,00	11,07	88,93	—	—	975°	820°	—	—
6	20,00	80,00	14,05	85,95	995°	1,5′	—	—	—	—
7	22,50	77,50	15,95	84,05	—	—	982°	950°	—	—
8	25,00	75,00	17,89	82,11	—	—	967°	950°	—	—
9	28,00	72,00	20,27	79,73	—	—	—	955°	—	—
10	30,00	70,00	21,89	78,11	—	—	970°	950°	—	—
11	35,00	65,00	26,03	73,97	—	—	1033°	955°	—	—
12	40,00	60,00	30,35	69,65	—	—	1087°	950°	1022°	1,5′
13	50,00	50,00	39,53	60,47	—	—	1187°	950°	1022°	1,5′
14	55,00	45,00	44,42	55,58	—	—	1240°	950°	1022°	1,8′
15	60,00	40,00	49,50	50,50	—	—	1295°	950°	1022°	2,0′

dieser Daten gezeichnete Diagramm des Systems $SrCl_2$—SrO gibt die Figur 1. Der Schmelzpunkt des reinen $SrCl_2$ ergab sich aus drei vollkommen übereinstimmenden Versuchen zu 875° C, während Arndt[1]) und Sackur[2]) 873° und Korreng[3]) 872°C fanden. Durch Zusatz von SrO wird der Schmelzpunkt zunächst erniedrigt, bis eine Mischung mit dem Molenbruche 0,05 SrO entsprechend 5,0 Molprozent SrO bei 825°, der Schmelz-Temperatur des Eutektikums, erstarrt. Weiterer Oxydzusatz erhöht die Temperatur der Primärkristallisation, die schließlich bei einem Molverhältnis von 0,20 SrO entsprechend 20 Molprozenten SrO mit 995° C ein Maximum erreicht. Aus der Schmelze kristallisiert

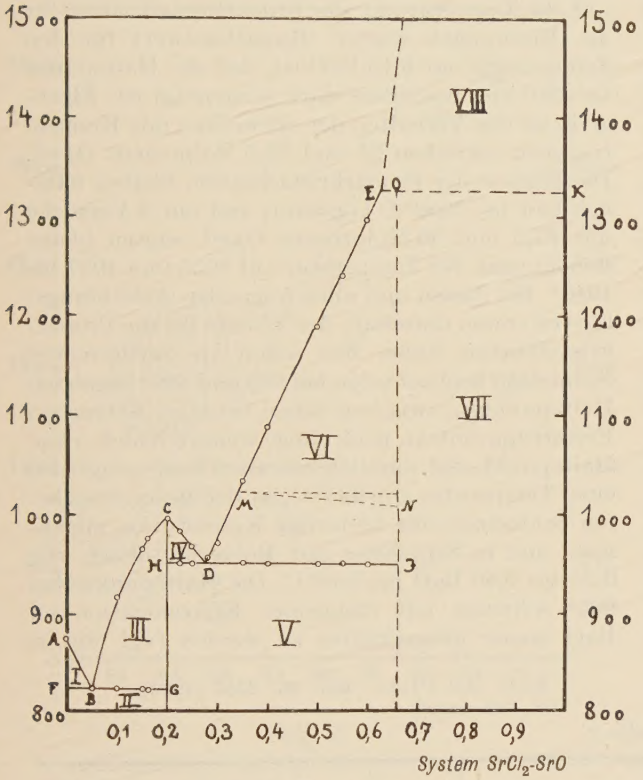

Fig. 1.

bei dieser Temperatur eine einheitliche chemische Verbindung: 4 $SrCl_2 \cdot SrO$ aus, was auch aus dem Verschwinden des Eutektikumshaltepunktes bei 825° aus den Abkühlungskurven hervorgeht. Ein vollständiges Erstarren der Schmelze bei 995° konnte zwar nicht beobachtet werden, im allgemeinen aber waren diese Schmelzen bei 985° bis 978° vollständig erstarrt.

Nach Durchlaufen des Maximums wirkt weiterer Oxydzusatz schmelzpunkterniedrigend, bis bei einem Gehalt der Schmelze von 0,28 SrO entspr. 28,00 Molprozent SrO die bei 950° C liegende zweite Eutektikumshorizontale fast erreicht wurde. Bei weiterer Steigerung der SrO-Konzentration im Schmelzfluß wird der Effekt der Primärkristallisation auf immer höhere Temperatur verschoben. Eine Untersuchung von Schmelzflüssen mit einem höheren Gehalt als 60 Molprozent SrO ließ der verwandte Ofen und das Tiegelmaterial nicht zu. Auch tritt bei 1350° eine merkliche Sublimation des $SrCl_2$ ein. Die Mischungen mit mehr als 40 Molprozent SrO weisen dann noch einen deutlichen Haltepunkt bei 1022° auf, dessen Haltezeit mit weiter zunehmendem SrO-Gehalt ansteigt. Gedeutet wurde dieser Effekt als Umwandlungstemperatur eines zweiten inkongruent schmelzenden Oxychlorides, dem nach dem ganzen Verlauf der Primärkristallisationskurve zwischen 0,4 und 0,6 SrO, etwa die Formel $SrCl_2 \cdot 2$ SrO zukommen muß. Die Bildung dieser Verbindung nebst ihrem Umwandlungspunkt sind in dem Diagramm Fig. 1 gestrichelt eingezeichnet. Für die Bildung dieses 2. Oxychlorides sprechen auch die an $SrCl_2$ bei der Einwirkung von Wasserdampf bei den Temperaturen zwischen 987 bis 1041° erhaltenen Abbauisothermen, die bei 0,66 SrO, entsprechend der Zusammensetzung $SrCl_2 \cdot 2$ SrO, deutliche Knicke aufweisen (vgl. dazu die Kurven Fig. 6).

Den einzelnen Feldern des Diagramms, vgl. Fig. 1 sind dann folgende Phasen zugeordnet: Die Fläche *I (ABF)* ist das Existenzgebiet von $SrCl_2$ und mit SrO gesättigter Schmelze die Fläche *III (BCG)* das Gebiet von Schmelze + 4 $SrCl_2 \cdot SrO$. Beide Gebiete werden durch die Eutektikumshorizontale *FBG* von dem Existenzgebiet *II* des $SrCl_2$ + 4 $SrCl_2 \cdot SrO$ abgetrennt. Die zweite Eutektikumshorizontale *HDJ* trennt die Fläche für die Existenz von 4 $SrCl_2 \cdot SrO$ + Oxychlorid *II* ($SrCl_2 \cdot 2$ SrO), *V*, von dem Gebiet *IV (CDH)*: 4 $SrCl_2 \cdot SrO$ + Schmelze und *VI (DEOJ)*: Schmelze + Oxychlorid *II*. Die Gerade *MN* gibt die der Umwandlung des $SrCl_2 \cdot 2$ SrO zugeordneten Zeiten. Die Fläche *VIII (EKL)* gibt das Gebiet der Koexistenz von Schmelze + SrO, die Fläche *VII* das der Koexistenz von $SrCl_2 \cdot 2$ SrO mit SrO. Die Bildung des inkongruent schmelzenden Oxychlorides *II* nach Schmelze E + SrO $\rightleftarrows$ Oxychlorid *II*, wird durch das gestrichelt eingezeichnete Dreiphasengleichgewicht E + K $\rightleftarrows$ O wiedergegeben.

Das Schmelzdiagramm $BaCl_2$-BaO.

Für die Bariumchlorid-Bariumoxyd-Schmelzen dienten als Ausgangsmaterialien reines, wasserfreies Bariumoxyd der Firma Kahlbaum mit einem Gehalt von 99,91% BaO und wasserfreies $BaCl_2$ (99,9 proz.), hergestellt durch 6 bis 8stündiges Entwässern von $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ im Trockenschrank bei 150°. Zur Herstellung der Schmelzsätze wurden anfänglich 14 bis 16 g Bariumchlorid verwandt, später, als sich ergab, daß die Abkühlungskurven

[1]) K. Arndt, Ztschr. Elektrochem. **12**, 337 (1906).
[2]) O. Sackur, Ztschr. physikal. Chem. **78**, 568.
[3]) Korreng, Neues Jahrb. Mineral., Geol. Beilagebd. **37**, 51 bis 123.

einen besseren Verlauf nehmen, wenn weniger Substanz eingeschmolzen wird, nur 10 bis 12 g $BaCl_2$. Bis 45 Molprozent BaO wurden die Schmelzen teilweise durch aufeinanderfolgende Zugabe weiterer BaO-Mengen hergestellt. Bei höheren Konzentrationen wurden stets frische Schmelzsätze verwandt, um Fehler, die durch Sublimation von $BaCl_2$ entstehen können, auszuschalten. Die analytische Kontrolle einiger Schmelzflüsse wurde in analoger Weise wie bei den Strontiumschmelzen durchgeführt. Die Bestimmung des Chlorgehaltes erfolgte durch Titration, die des Ba gewichtsanalytisch durch Fällen als $BaSO_4$. Nachstehende Tabelle ermöglicht den Vergleich der Analysenergebnisse mit der beabsichtigten Schmelzzusammensetzung.

Zusammensetzung in Mol.-% BaO nach Einwaage	% BaO	% Cl_2	Gew.-% $BaCl_2$	Analyt. gef. Zusammensetzung in Mol.-% BaO
10,00	67,40	31,98	93,92	10,12
20,01	69,67	28,69	84,25	20,24
25,00	70,73	27,17	79,79	25,59
35,00	73,79	22,75	66,83	34,87
40,00	73,85	22,67	66,39	40,52
59,90	78,37	16,16	47,46	60,05

Zur Untersuchung gelangten Schmelzen bis zu einem Molverhältnis von 0,65 BaO entsprechend 65 Molprozent BaO. Die für die einzelnen Gemische auf den Abkühlungskurven erhaltenen Knickpunkts- und Haltepunktstemperaturen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Reines $BaCl_2$ schmilzt demnach bei 962°C und zeigt bei 920 bis 922°C einen Effekt, der der Umwandlung der α- in die β-Modifikation zugeordnet ist. Die Schmelzpunkttemperatur von 962° für das $BaCl_2$ stimmt genau mit dem von Korreng (l. c.) gemessenen Wert überein und liegt nur um 2° höher als die Bestimmung von Ruff und Plato[1]). Der Umwandlungseffekt wurde auch von Vortisch[1]) bei derselben Temperatur gefunden, während die Werte von Korreng und Plato etwas höher liegen, nämlich 924,5 bis 925° C. Die Abkühlungskurven der Schmelzen mit den Molverhältnissen 0,05 und 0,1 BaO zeigen, daß die Schmelztemperatur durch den Oxydzusatz erniedrigt wird. In beiden Kurven tauchen bei 922° die Umwandlungseffekte wie bei reinem $BaCl_2$ auf. Bei 899° zeigen die Kurven einen ausgeprägten Haltepunkt und darunter einen weniger deutlichen bei 880° C. Die Kurve der Mischung mit 12,49 Molprozent BaO besitzt nur 2 Haltepunkte, nämlich bei 899 und 880°, demnach muß das Eutektikum der BaO-haltigen $BaCl_2$-Schmelzen bei 899° liegen. Bei weiterer Steigerung der Oxydkonzentration erhöhen sich die Temperaturen der Primärkristallisation für die Mischungen wieder. Bemerkenswert für den Schmelzsatz mit 0,15 BaO ist, daß der Haltepunkt bei 880° hier besonders stark ausgeprägt ist. Eigenartig ist das Verhalten der Schmelzen mit Konzentrationen zwischen 25 und 32,5 Molprozent Oxyd. Die Effekte der Primärkristallisation bleiben nämlich hier bei 1032° C konstant, und nur 2 Versuche mit 27,5 und 30 Molprozent Oxyd zeigten kleine Erhöhungen der Temperatur auf 1035 und 1037 bis 1040°. Bei diesen und allen folgenden Abkühlungskurven treten unterhalb der Effekte für die Primärkristallisation außer den schon an oxydärmeren Schmelzen beobachteten bei 899 und 880° liegenden Haltepunkten, zwischen denen bei allen Versuchen Erstarrung eintrat, noch einige weitere Knick- resp. Haltepunkte auf, nämlich sehr stark ausgeprägte bei einer Temperatur von 995° C, bei der die oxydreicheren Schmelzen eine breiartige Konstitution annehmen, und in Schmelzen mit Molverhältnissen von 0,25 bis 0,40 BaO bei 956° C. Die Haltepunkte bei 995° scheinen mit steigender Konzentration an BaO immer ausgeprägter zu werden (vgl. die in

[1]) Vortisch, N. Jahrb. f. Mineralogie, Beilagebd. **38**, 190.

[1]) Ruff und Plato, Ber. **36**, 2357 (1903).

Tabelle 2.

Versuch-Nr.	Mol.-% BaO	Mol.-% $BaCl_2$	Gew.-% BaO	Gew.-% $BaCl_2$	Haltep. für die Schmelztemperat.	Haltep. für die Umwandlungstemperat.	Haltezeit	Knickp. für die Primärkristallisation	Haltep. für das 1. stabile Eutekt.	Haltep. für das 1. instabile Eutekt.	Haltezeit	Haltep. für die Horizont. der inkongruent schmelz. Verbdg.	Haltezeit	Haltep. f. d. instabil. Horizont. d. inkongr. schmelz. Verbdg.
1	0,0	100,0	0,00	100,00	962°	920°	3′	—	—	—	—	—	—	—
2	5,0	95,0	3,72	96,28	—	922°	1,5′	933°	899°	880°	1′	—	—	—
3	10,0	90,0	7,57	92,43	—	922°	2′	922°	899°	880°	1,5′	—	—	—
4	12,5	87,5	9,51	90,49	—	—	—	—	899°	880°	2′	—	—	—
5	15,0	85,0	11,51	88,49	—	—	—	937°	899°	880°	3′	—	—	—
6	20,0	80,0	15,55	84,45	—	—	—	995°	899°	880°	2′	—	—	—
7	25,0	75,0	19,71	80,29	—	—	—	1032°	899°	—	—	995°	1,5′	956°
8	30,0	70,0	23,99	76,01	—	—	—	1032°	899°	—	—	995°	2′	956°
9	30,0	70,0	23,99	76,01	—	—	—	1043°	899°	880°	2′	—	—	—
10	35,0	65,0	28,39	71,61	—	—	—	1071°	—	—	—	995°	2′	956°
11	40,0	60,0	32,93	67,07	—	—	—	1110°	899°	—	—	995°	2′	—
12	45,0	55,0	37,60	62,40	—	—	—	1157°	899°	—	—	995°	2,5′	—
13	50,0	50,0	42,42	57,58	—	—	—	1190°	899°	—	—	995°	2′	—
14	55,0	45,0	47,37	52,63	—	—	—	1242°	899°	—	—	995°	2′	—
15	60,0	40,0	52,49	47,51	—	—	—	1242°	899°	—	—	995°	2,5′	—
16	65,0	35,0	57,76	42,24	—	—	—	1335°	899°	—	—	995°	2′	—

Tabelle 2 angegebenen Zeiten). Außer den bisher bereits diskutierten Erscheinungen zeigen die Abkühlungskurven der Schmelzsätze mit mehr als 35 Molprozenten BaO eine Verschiebung der Primärkristallisation nach immer höheren Temperaturgebieten.

Konstruiert man auf Grund der in Tabelle 2 angegebenen Daten das Schmelzdiagramm des Systems $BaCl_2 - BaO$, so ergibt sich das Bild der Fig. 2. Im allgemeinen ist das Diagramm klar. Es zeigt, daß der Schmelzpunkt des reinen $BaCl_2$ durch Oxydzusatz längs der Kurve *ABE* erniedrigt wird, bis in *E* bei 899° mit einem Molverhältnis von 0,125 BaO das Eutektikum erreicht wird. Die eutektische

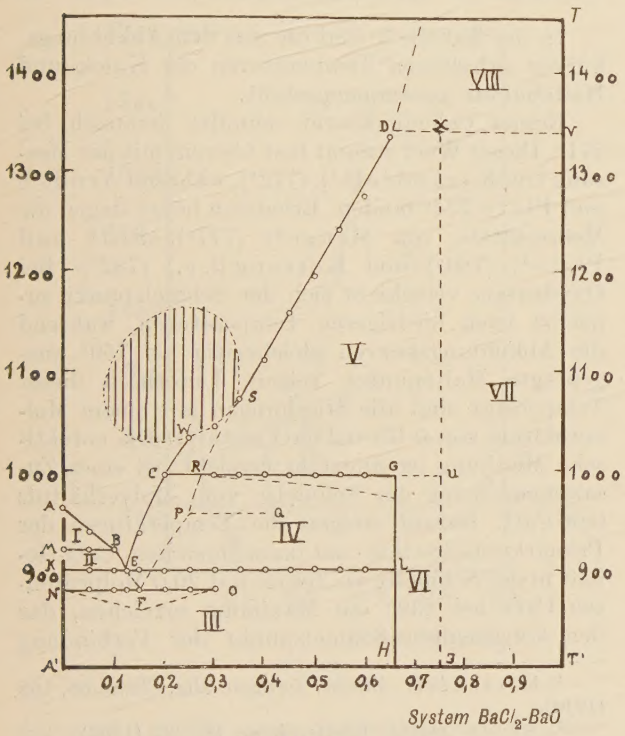

Fig. 2.

Horizontale *KEL* würde somit das Schmelzgebiet von dem der erstarrten Mischungen abtrennen. Allerdings muß hierbei beachtet werden, daß eine endgültige Erstarrung erst bei 880° eintrat. Die Horizontale $M - B$ bei 922° sondert das Existenzgebiet von Schmelze und α-$BaCl_2$ *I (ABM)* von *II (MBEK)*, dem Gebiet der Schmelze und β-$BaCl_2$, da ja die Umwandlungstemperatur der beiden $BaCl_2$-Modifikationen bei dieser Temperatur liegt. Nun scheint es so zu sein, daß die beiden Modifikationen α- und β-$BaCl_2$ bei nicht vollkommener Umwandlung sich wie ein pseudobinäres System verhalten, daß demzufolge ein stabiles und ein instabiles System vorhanden ist. *KEL* stellt somit die Horizontale für das stabile, *NFO* die für das instabile Eutektikum (Schmelze $\rightleftarrows \alpha SrCl_2 +$ Oxychlorid) dar. Im Diagramm ist diesem Befund Rechnung getragen durch die gestrichelte Verlängerung von *ABE* bis zum Punkt *F*, der einer Schmelze von 15 Molprozenten Oxyd entspricht, bei der ja der Effekt bei 880° ein Maximum aufweist. Aus den Haltezeiten längs der Horizontalen *CRGU* ist zu entnehmen, daß sich bei 995° eine inkongruent schmelzende Verbindung bilden muß, deren Gehalt an BaO einem Molverhältnis von 0,66 entsprechen dürfte, da die Haltezeiten dort einem Maximum entgegenzustreben scheinen. Die Verhältnisse, die bei Schmelzen mit Konzentrationen zwischen 25 und 35 Molprozenten BaO auftreten, konnten durch die Abkühlungskurven nicht restlos geklärt werden. Der Kurvenzug für die Primärkristallisation *ECWSD* zeigt zwischen *W* und *S* eine Einbuchtung. Bei 995° findet dann eine Vereinigung der primär ausgeschiedenen Kristalle (die einem 2. Oxychlorid $BaCl_2 \cdot 3\,BaO$ zugeordnet sein müssen) mit der Schmelze *C* zum Oxychlorid $BaCl_2 \cdot 2\,BaO$ statt, während die eutektische Erstarrung bei 900° eintritt. Außerdem werden aber noch Effekte bei 956 und 880° beobachtet, erst bei letzterer Temperatur tritt die endgültige Verfestigung ein. Eine Deutung dieser Befunde wird vielleicht dadurch möglich, daß, wie schon erwähnt, neben dem stabilen System noch ein instabiles vorliegt, und demnach auch die Bildung der inkongruent schmelzenden Verbindung von der Formel $BaCl_2 \cdot 2\,BaO$ bei verschiedenen Temperaturen erfolgt. Die Einbuchtung *(WS)* deutet darauf hin, daß bei den Schmelzen in dem schraffierten Gebiete eine Entmischung eintritt. Im instabilen System α $BaCl_2$-BaO tritt diese Entmischung nicht auf, infolgedessen findet der Kurvenzug für die Primärkristallisation des Oxychlorides $BaCl_2 \cdot 3\,BaO$ *DS*, in *SRP* seine instabile Verlängerung. Bei 956° tritt dann die instabile Vereinigung der ausgeschiedenen $BaCl_2 \cdot 3\,BaO$-Kristalle mit der Schmelze *P* zum Oxychlorid $BaCl_2 \cdot 2\,BaO$ ein und bei 880° die Erstarrung des instabilen Eutektikums α $BaCl_2 \cdot 2\,BaO$. Die Neigung der Kurve *SD*, deren Verlängerung die BaO-Achse bereits bei 1525° schneiden würde, während nach Schumacher (l. c.) die Schmelztemperatur von BaO erst bei 1923° liegt, zwingt zu der Annahme, daß auf der BaO-reicheren Seite des Diagrammes noch die zweite wahrscheinlich inkongruent schmelzende Verbindung $BaCl_2 \cdot 3\,BaO$ auftritt. Auch die beim Abbau des Bariumchlorides mit Wasserdampf bei 1058, 1079, 1140 und 1145° erhaltenen Isothermen deuten darauf hin, daß in dem schraffierten Gebiet des Diagramms eine Entmischung in 2 gesättigte Schmelzen eintritt. Über die Bildung eines Oxychlorides $BaCl_2 \cdot 3\,BaO$ gestatten sie jedoch auch keine Aussagen zu machen, da der Abbau nicht weitgehend genug durchgeführt ist. Die Natur des $BaCl_2 \cdot 3\,BaO$ bleibt somit stark hypothetisch. Das Diagramm Fig. 2 setzt sich also aus folgenden Zustandsfeldern zusammen. Die Fläche *III (A'NKELH)* ist das Existenzgebiet von festem $BaCl_2$ und $BaCl_2 \cdot 2\,BaO$. Innerhalb *IV (ELGRC)* befinden sich im Gleichgewicht Schmelze und

festes $BaCl_2 \cdot 2\,BaO$. Im Flächenstück *V (CUXD)* existieren nebeneinander Schmelze und festes $BaCl_2 \cdot 3\,BaO$, darüber in *VIII (DXVT)* Schmelze und BaO, ferner innerhalb *VII (XVT'J)* $BaCl_2 \cdot 3BaO$ und BaO und daneben in *VI (HJUG)* $BaCl_2 \cdot 2\,BaO$ und $BaCl_2 \cdot 3\,BaO$.

Das Schmelzdiagramm $CaCl_2$—CaO.

Für die Herstellung der Calciumchlorid-Calciumoxyd-Gemische fand ein Calciumoxyd der Firma Kahlbaum Verwendung, das bei 1100° 4 Stunden lang geglüht wurde und nach dieser Behandlung laut Analyse einen Reinheitsgrad von 99,69% hatte. Das entsprechende wasserfreie Chlorid wurde nach Bornemann[1]) folgendermaßen hergestellt: Die konzentrierte salzsaure Lösung eines reinen Kahlbaumschen $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ wurde unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf etwa 200° über direktem Feuer in einer Porzellanschale eingedampft. Die dabei in der Schale verbleibenden, porösen Salzkrusten wurden mit einem Nickelspatel losgebrochen und im Trockenschrank bei 198 bis 200° 10 bis 12 Stunden lang restlos entwässert, dann rasch gepulvert und nach weiterem dreistündigen Trocknen bei 200° in eine trockene, gut verschlossene Flasche abgefüllt. Es gelang bei dieser Arbeitsmethode leider nicht, alle Spuren von Feuchtigkeit aus dem Salz zu entfernen, denn der Reinheitsgrad verschiedener so gewonnener $CaCl_2$-Mengen schwankte zwischen 99,47 bis 99,56%. Da aber ein Versuch gezeigt hatte, daß selbst eine Trocknung, bei der trockenes HCl-Gas über das gepulverte Salz geleitet wurde, den Reinheitsgrad nicht wesentlich erhöhte, wurde mit dem 99,5 proz. Chlorid gearbeitet. Die analytische Kontrolle der in einzelnen Mischungen vorhandenen CaO-Mengen erfolgte in der Weise, daß aus den homogenisierten Schmelzen wieder ähnlich wie bei den Sr- und Ba-Salzen Proben entnommen wurden, die mit kaltem Wasser digeriert wurden. Es wurde dann Lösung und Rückstand, der indessen nur Spuren Chlor enthielt, getrennt untersucht und darin die Gewichtsprozente Ca und Cl_2 ermittelt, und zwar erfolgte die Chlorbestimmung titrimetrisch, die Ca-Bestimmung gewichtsanalytisch, indem Ca als Oxalat gefällt und als CaO ausgewogen wurde. Nachstehende Tabelle zeigt, daß die analytisch ermittelte und die Soll-Schmelzzusammensetzung bei den untersuchten Mischungen hinreichend übereinstimmen.

Zusammensetzung in Mol.-% CaO nach Einwaage	% Ca	% Cl_2	Gew.-% $CaCl_2$	Analyt. gef. Zusammensetzung in Mol.-% CaO
10,00	38,03	60,41	94,54	10,26
20,00	40,16	56,57	88,53	20,41
27,00	41,75	53,58	84,01	27,36

In der Tabelle 3 sind die aus den Abkühlungskurven erhaltenen Temperaturen der Knick- und Haltepunkte zusammengestellt.

Reines Calciumchlorid schmilzt demnach bei 771°. Dieser Wert stimmt fast überein mit der Messung von Karandéeff[1]), (772°), während Arndt[2]) und Plato 774° fanden. Erheblich höher liegen die Meßresultate von Menge[3]) (777°), Ruff und Plato[4]) (780°) und Korreng (l. c.) (782°). Bei Oxydzusatz verschiebt sich der Schmelzpunkt zunächst nach niedrigeren Temperaturen, während die Abkühlungskurven gleichzeitig bei 750° ausgeprägte Haltepunkte zeigen. Unterhalb dieser Temperatur sind alle Mischungen mit einem Molverhältnis von 0 bis 0,2 CaO erstarrt. Die eutektische Mischung ist ungefähr erreicht bei einer Zusammensetzung der Schmelze vom Molverhältnis 0,06 CaO. Darauf steigen die Temperaturen der Primärkristallisation mit zunehmendem CaO-Gehalt in der Schmelze an, bis sie mit 20,0 Molprozenten CaO bei 839° ein Maximum erreichen, das den kongruenten Schmelzpunkt der Verbindung

[1]) Bornemann, Präparate 118.

[1]) Karandéeff, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **68**, 188 (1910).
[2]) Arndt, Ztschr. Elektrochem. **12**, 337 (1906).
[3]) Menge, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **72**, 162 (1911).
[4]) Ruff u. Plato, Ber. **36**, 2357 (1903).

Tabelle 3.

Vers.-Nr.	Mol.-%		Gew.-%		Haltepunkt für die Schmelztemperatur	Haltezeit	Knickpunkt für die Primärkristallisation	Haltepunkt für die Eutektikumstemperatur	Haltezeit	Haltepunkt für den Umwandlungseffekt	Haltezeit
	CaO	$CaCl_2$	CaO	$CaCl_2$							
1	0,0	100,0	0,00	100,00	771°	8′	—	—	—	—	—
2	5,0	95,0	2,59	97,41	—	—	764°	750°	2′	703°	2′
3	6,0	94,0	3,12	96,88	—	—	—	757°	5′	699°	—
4	10,0	90,0	5,32	94,68	—	—	782°	750°	2′	703°	2′
5	12,5	87,5	6,73	93,27	—	—	800°	750°	3′	703°	2′
6	15,0	85,0	8,19	91,81	—	—	816°	750°	4′	703°	2′
7	17,5	82,5	9,68	90,32	—	—	828°	750°	3′	703°	4′
8	20,0	80,0	11,22	88,78	839°	3′	—	—	—	—	—
9	21,0	79,0	11,84	88,16	—	—	840°	800°	1′	—	—
10	22,5	77,5	12,80	87,20	—	—	918°	800°	2′	—	—
11	25,0	75,0	14,42	85,58	—	—	1032°	810°	2,5′	703°	2′
12	27,0	73,0	15,74	84,26	—	—	1158°	800°	3′	—	—
13	27,5	72,5	16,08	83,92	—	—	1162°	800°	2′	—	—
14	30,0	70,0	17,79	82,21	—	—	1260°	800°	3′	—	—

$4\,CaCl_2 \cdot CaO$ darstellt. Schmelzen mit größerem Oxydgehalt zeigen dann einen stark ausgeprägten Haltepunkt bei 800° unter gleichzeitiger vollkommener Erstarrung. Die Temperaturen der primären Kristallisation steigen mit zunehmender Oxydkonzentration oberhalb 0,21 CaO dann sehr rasch auf höhere Werte an. Interessant ist bei allen Abkühlungskurven das Auftreten von Effekten bei 703° einer Temperatur, bei der die Schmelzen schon völlig erstarrt sind. Da dieser Effekt zeitlich bei der Konzentration des Oxychlorides $4\,CaCl_2 \cdot CaO$ am stärksten ausgeprägt ist, so wird er wohl durch eine Umwandlung des Oxychlorides bedingt sein. Die Konstruktion des Schmelzdiagrammes auf Grund der Daten der Abkühlungskurven ist in Fig. 3

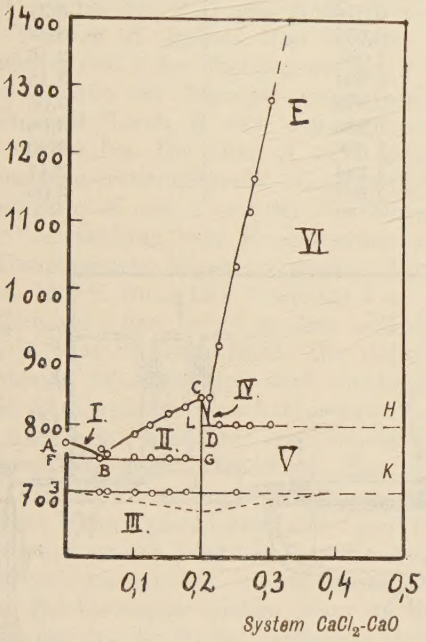

Fig. 3.

durchgeführt. Wir sehen, daß entlang dem Kurvenzug *AB* die Schmelzpunkte der Mischungen, ausgehend von reinem $CaCl_2$ absinken, bis bei *B* das Eutektikum erreicht ist. Nachher steigt die Schmelztemperatur längs der Kurve *BC* an zu einem Maximum, das bei *C* liegt. Die Zusammensetzung der Schmelze hat hier das Molverhältnis 0,20 CaO, und aus dem Verlauf der Abkühlungskurve und des Schmelzdiagrammes muß entnommen werden, daß sich bei dieser Zusammensetzung die bei 839° kongruent schmelzende Verbindung $4\,CaCl_2 \cdot CaO$ bildet. Nach einem Abfall der Schmelztemperatur auf ein zweites bei 800° liegendes Eutektikum bei *D* erfolgt längs *DE* mit steigenden Oxydkonzentrationen ein rapider Anstieg der Schmelzpunkte der zwischen 22,5 und 30 Molprozenten CaO fast gradlinig ist. Die Verlängerung der Kurve *DE* bis zum Schmelzpunkt des CaO (2576°)[1]) läßt sich zwanglos durchführen, so daß weitere Oxychloride im CaO-reicheren Teil des Systems nicht auftreten dürften. Im Diagramm Fig. 3 treten demnach folgende Zustandsfelder auf. Oberhalb der Eutektikumshorizontalen *FBG* bezeichnet das Flächenstück *I (ABF)* das Existenzgebiet von $CaCl_2$ und Schmelze, während innerhalb *II (BCG)* die Verbindung $4\,CaCl_2 \cdot CaO$ mit Schmelze im Gleichgewicht ist. In dem Flächenstück *III* unterhalb *FBG* koexistieren in festem Zustand $CaCl_2$ und $4\,CaCl_2 \cdot CaO$. Durch das ganze Erstarrungsgebiet zieht sich die Umwandlungshorizontale *J* bis *K* des Oxychlorides bei 703°. Im Flächenstück *IV (CDL)*, oberhalb der neuen Eutektikumshorizontalen *LDH* existieren nebeneinander $4\,CaCl_2 \cdot CaO$ und Schmelze, innerhalb *VI (DEH)* Schmelze und CaO. Unterhalb *LDH* ist *V* das Existenzgebiet von festem $4\,CaCl_2 \cdot CaO$ und CaO.

Die Zersetzung der Erdalkalichloride durch Wasserdampf.

Nach Robinson, Smith und Briscoe[1]) soll eine merkliche Zersetzung der Erdalkalichloride bei folgenden Temperaturen eintreten: $CaCl_2$ — 425°, $SrCl_2$ — 640° und $BaCl_2$ — 970°. Unsere Vorversuche ließen dies jedoch als sehr wenig wahrscheinlich erscheinen. Vor allem war besonderer Wert darauf zu legen, daß eine etwa beobachtete Salzsäureentwicklung nicht durch ein reaktionsfähiges Gefäßmaterial vorgetäuscht wurde. Die Wahl des zur eindeutigen Bestimmung der bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Erdalkalichloride vorliegenden Gleichgewichte geeigneten Gefäßmaterials hat uns zuerst große Schwierigkeiten bereitet. Metalle, einschließlich Platin, sind unverwendbar, ebenso Porzellan und andere, SiO_2- und Al_2O_3-enthaltende Massen, da sie befähigt sind, unter Silicat- resp. Aluminatbildung mit den Erdalkalichloriden schon bei niederen Temperaturen Salzsäure frei zu machen. Bei den Versuchen von Robinson, Smith und Briscoe ist dies nicht genügend berücksichtigt worden. Als geeignet erwiesen sich allein Rohre aus Magnesiumoxyd, da $MgCl_2$ neben MgO oberhalb 700° in einer Wasserdampf-Salzsäureatmosphäre nicht mehr beständig ist. Da Magnesiaschiffchen nicht zur Verfügung standen, wurde das Chlorid in ein Magnesiaröhrchen (80 mm lang, 10 mm lichte Weite) auf eine Magnesiarinne eingewogen (vgl. Fig. 4). Die Rohrenden waren durch zwei aus gepreßter Magnesia hergestellte und genau eingepaßte Stopfen *b* verschlossen, die oben flach abgefeilt waren, um dem Wasserdampf den Durchtritt durch das Rohr zu ermöglichen. Ein Bild der Gesamtversuchsanordnung gibt die Fig. 5. Der adiabatische Wasserdampfentwickler *G*[2]) schickt einen konstanten Wasserdampfstrom von möglichst geringer Strömungsgeschwindigkeit, damit die

[1]) Vgl. Schumacher, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 396 (1926).

[1]) Robinson, Smith, Briscoe, l. c.

[2]) Vgl. B. Neumann, C. Kröger u. E. Fingas, Gas- u. Wasserfach 74, 571 (1931).

Gleichgewichtseinstellung gewährleistet ist, durch die Staucapillare C, und das mit einem Heizkasten K auf 150° erwärmte Kupferrohr H in einem Überhitzer J und von dort durch die Capillare E in das Porzellanrohr B. Dieses liegt in einem elektrischen Ofen A und enthält in seinem Innern das vor-

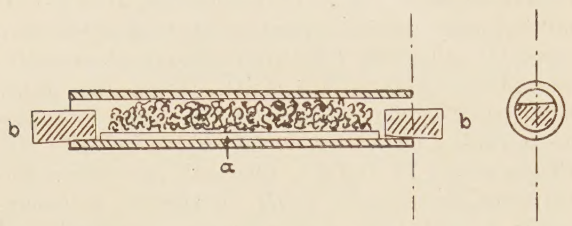

Fig. 4.

her beschriebene Magnesiaröhrchen C mit der Substanz. Die Erdalkalichloride befinden sich in der Ofenmitte an der heißesten Stelle, deren Temperatur außerhalb des Porzellanrohres mit einem Platin-Iridium-Thermoelement D gemessen wird. Die aus HCl und H_2O bestehenden Reaktionsgase verlassen das Porzellanrohr B durch den 4-Wegehahn F, um je nach dessen Stellung in die beiden Absorptionsapparaturen M_1 oder M_2 geleitet zu werden. Einer Kondensation der Gase vor der Absorption wird vorgebeugt durch einen Heizkasten L, der den Vierwegehahn und die Rohrleitungen s und t auf 120° erwärmt. Nachher erfolgt erst die Kondensation der Reaktionsprodukte in p und die Absorption in dem mit destilliertem Wasser gefüllten Blasenzähler q. Zum Abfangen des restlichen Wasserdampfes dient das Chlorcalciumrohr r. Von dort mündet die Apparatur über ein T-Stück N und das Chlorcalciumrohr O, das ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit in die Versuchsanordnung verhindert, ins Freie. Dadurch wird erreicht, daß die Gase während der Durchführung der Versuche ständig unter gleichbleibendem Druck, nämlich Atmosphärendruck, stehen. Eine Variierung der Strömungsgeschwindigkeit war möglich durch Auswechseln der Staucapillare c mit verschieden großem Lumen. Es konnten jeweils im Mittel 550, 950 und 1200 mg Wasserdampf/Stunde durch die Apparatur geleitet werden. Die beobachteten HCl-Ausbeuten erwiesen sich jedoch von dieser Änderung der Wasserdampfströmungsgeschwindigkeit als unabhängig, ein Zeichen, daß sie den wahren Gleichgewichtskonzentrationen entsprachen. Als Beleg mögen einige bei der Wasserdampfeinwirkung verschiedener Strömungsgeschwindigkeit an Bariumchlorid im konstanten Gebiet (vgl. Fig. 7) erhaltene Werte dienen.

Durchgegangene g HCl u. H_2O/Std.	% HCl im Reaktionsgas
0,579	3,31
0,637	3,34
1,062	3,16
0,994	3,13
0,973	3,08
0,985	3,06
1,536	3,20
1,244	3,17
1,633	3,09

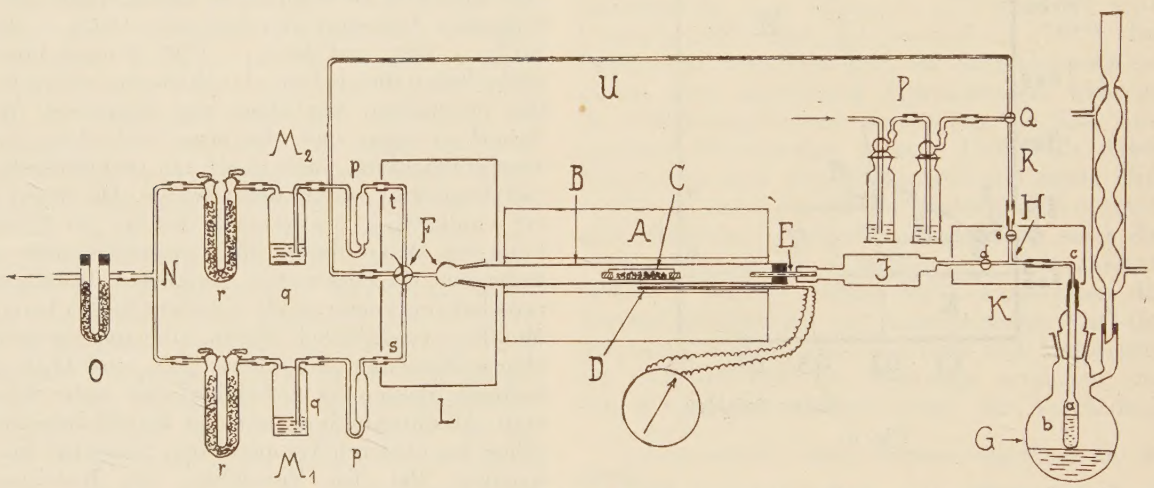

Fig. 5.

Die Analyse des bei der Erdalkalizersetzung durch Wasserdampf entstehenden Gasgemisches erfolgt nach ca. einstündiger Versuchsdauer, während das Gasgemisch durch die Absorptionsapparatur M_2 geht, durch Wägung der in p, q und r abgefangenen Mengen HCl und H_2O und nachheriger Titration der absorbierten Menge HCl. Nach einer Stunde wird der 4-Wegehahn wieder auf die Absorptionsapparatur M_1 eingeschaltet und jetzt der Inhalt der Gefäße p, q und r von M_2 analysiert. Die in Fig. 5 noch eingezeichnete mit 2 Waschflaschen P versehene Rohrleitung $Q-R$ dient dazu, vor Versuchsbeginn während des Anheizens des Ofens auf Reaktionstemperatur die Apparatur mit einem inerten Gase, nämlich reinem und trockenem einer Bombe entnommenen Stickstoff, zu füllen. Dasselbe Gas dient nach Beendigung des Versuches zum Ausspülen des Vierwegehahnes und der Rohr-

stücke *s* und *t*, wohin es durch die Umleitung *U* gelangt.

Die genaue Durchführung eines einzelnen Versuches ergibt sich aus folgender Darstellung.

Vor Beginn des Versuches werden die Gefäße der Absorptionsapparaturen M_1 und M_2 von der übrigen Apparatur gelöst. Die Blasenzähler *q* werden mit ca. 30 cm^3 destillierten Wassers gefüllt, dann werden alle Gefäße *p*, *q* und *r* verschlossen und gewogen. Inzwischen wird N_2 aus der Bombe in lebhaftem Strom durch die Waschflaschen *P* geleitet und kommt dann durch den Hahn *Q* über *R* bei geöffneten Hähnen *d* und *e* in das Porzellanrohr *B*. Ist das Rohr nach 20 Minuten mit N_2 gefüllt, so wird der Gasstrom abgestellt, der Hahn *d* geschlossen und das Rohr *R* von dem Kupfer-T-Stück *H* gelöst. Nun werden an die Rohrenden *s* und *t* des Vierwegehahnes *F* die gewogenen Gefäße der Absorptionsapparatur angeschlossen und durch *N* mit dem Chlorcalciumrohr *O* verbunden. Der Ofen *A* wird danach auf Reaktionstemperatur gebracht. Gleichzeitig müssen die Heizkästen *K* und *L* und der Überhitzer *J* auf die zur Vermeidung von Kondensation notwendigen Temperaturen angeheizt werden. Diese sind für *K* ca. 150° C, für *J* 180° C und für *L* ca. 120° C. Schließlich wird das Toluol in dem adiabatischen Kolben *G* zum Sieden erhitzt. Der dabei aus *a* entweichende Wasserdampf wird zunächst noch über die Staucapillare *c* nach *H* geleitet und entweicht über *e* ins Freie, bis eine konstante Strömungsgeschwindigkeit erreicht ist. Hat der elektrische Ofen die Versuchstemperatur angenommen, so wird der Hahn *e* geschlossen und *d* geöffnet. Der Wasserdampf strömt jetzt aus *G* in die Apparatur und setzt sich mit dem in *C* untergebrachten Chlorid um. Die Reaktionsgase ziehen dann durch *F* ab und gelangen bei der in der Zeichnung skizzierten Stellung nach M_1, während M_2 vorläufig noch abgeschaltet bleibt. Erst wenn der Versuch nach 1 Stunde beendet ist, wird durch Drehung des Hahnes *F* um 90° M_2 an die Apparatur angeschlossen und gleichzeitig M_1 abgeschaltet. Während jetzt die Ofengase in M_2 zur Absorption gelangen, wird durch einen N_2-Strom, der aus der Bombe durch *U* nach *F* strömt, der in *s* verbleibende Gasrest nach M_1 gespült. Nach ca. 10 Minuten wird der N_2-Strom abgestellt. Die Gefäße von M_1 werden abgenommen und zurückgewogen. Die Gewichtszunahme liefert die während des Versuches durch M_1 aufgenommenen Gramm H_2O und HCl. Nach der Wägung wird der Inhalt von *p* und *q* mit destilliertem Wasser verlustlos in einen Erlenmeyerkolben gespült und die Menge der aufgenommenen HCl durch Titration mit n/10 NaOH ermittelt. Die Gefäße sind nach dem Ausspülen sofort für den nächsten Versuch gebrauchsfertig, d. h. sie können nach Füllung und Wägung wieder an die Apparatur angeschlossen werden.

Wie aus Vorversuchen folgt, wird eine Einwirkung des Wasserdampfes auf die Erdkalichloride erst bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes merklich, so bei $SrCl_2$ (Sp. = 875°) bei 955°, $CaCl_2$ (Sp = 775°) 780° und bei $BaCl_2$ (Sp = 962°) bei 912° resp. 970°. Da ein System aus 3 Komponenten vorliegt, so wird das System, nur solange 3 Phasen (2 feste, 1 gasförmige; oder 1 feste, 1 flüssige und 1 gasförmige) an der Reaktion teilnehmen, nach der Gibbschen Phasenregel bivariant sein, d. h. bei einem gegebenen Druck und einer bestimmten Temperatur ein konstantes Verhältnis von HCl/H_2O in der Gasphase liefern. Bei den Temperaturen jedoch, wo noch ungesättigte Schmelzen vorliegen, wird das System trivariant, d. h. das Verhältnis von HCl/H_2O in der Gasphase ist bei konstantem Druck und konstanter Temperatur abhängig vom Umsetzungsgrad. Demnach konnten konstante Salzsäureausbeuten erst nach ganz bestimmten Umsätzen erwartet werden. Es mußte daher so verfahren werden, daß eine bestimmte eingewogene Erdalkalichloridmenge bei einer bestimmten Temperatur möglichst weitgehend durch den Wasserdampf abgebaut wird. Diese Abbauversuche dauerten je nach Temperatur und Substanzmenge 20 bis 60 Stunden. Die prozentische Zusammensetzung des Wasserdampf-Salzsäuregemisches wurde, wie angegeben, alle 1 bis 2 Stunden ermittelt. Der Umsetzungsgrad und damit die gebildete Erdalkalioxydmenge ist aus der jeweils entwickelten Salzsäuremenge berechnet worden.

Die genaue Ermittlung der Zahlenergebnisse sei an einem Beispiel aus der nachstehenden Tabelle 4 geschildert. Während der Zersetzung von $SrCl_2$ durch Wasserdampf wurden in der Versuchsreihe III (1006° C) bei dem 4. Einzelversuch durch Titration gefunden: 0,064976 g HCl. Die Division dieses Wertes durch das Molekulargewicht von HCl ergibt die in Spalte 2 der Tabelle verzeichnete Zahl von 1,779 Millimol HCl. Da die Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße nach Ablauf des Versuches 0,6504 g (= g HCl + g H_2O) betragen hatte, erhält man die in Spalte 6 zusammengestellten Gewichtsprozente HCl im Gas nach $\frac{0{,}064976 \cdot 100}{0{,}6504} = 9{,}99\,\%$. Die in Spalte 3 aufgeführten Millimole H_2O errechnen sich auf Grund folgender Überlegung: Insgesamt sind während des Versuches in der Absorptionsapparatur abgefangen worden 0,6504 g HCl und H_2O. Davon entfallen auf HCl laut Titration 0,06497 g, folglich auf H_2O 0,58543 g. Die Division dieser Zahl durch das Molekulargewicht von H_2O ergibt dann 32,495 Millimole. Bis zu Beginn des Versuches III, 4 waren insgesamt aus der Apparatur durch Zersetzung von $SrCl_2$ frei geworden 0,4889 g HCl. Während des Versuches III, 4 wurden in Freiheit gesetzt: 0,0649 g HCl, so daß nach Beendigung des Versuches insgesamt aus $SrCl_2$ durch Zersetzung 0,5538 g HCl gewonnen wurden. Dieser Zahlenwert wurde in Spalte 4 der Tabelle aufgenommen. Die

Einwaage an $SrCl_2$ betrug 2,7464 g. Daraus waren im Laufe des Versuches 0,5538 g HCl in Freiheit gesetzt. Nach der Reaktionsgleichung I müssen bei Freiwerden von 2 Molen HCl 1 Mol SrO gebildet werden. 1 g entwickelter HCl entspricht also $\frac{SrO}{2\,HCl} = \frac{103{,}6}{72{,}94}$ g gebildeten SrO. Für 0,5538 g gewonnener HCl werden demnach 0,7867 g SrO gebildet. Der Gewichtsverlust des Bodenkörpers kann folgendermaßen berechnet werden: Da der Bodenkörper 2 Cl abgibt und dafür 1 O aufnimmt, so ergibt sich für 2 HCl = 72,94 g HCl ein Gewichtsverlust von $-2\,Cl + O = -70{,}92 + 16{,}00 = -54{,}92$ g, mithin für 1 g HCl $= -\frac{54{,}92}{72{,}94}$. Im vorliegenden Falle ergeben sich demnach als Gewichtsverlust: $-\frac{54{,}92}{72{,}94} \cdot 0{,}5538$ g, die vom Gewicht der Ausgangssubstanz, also von 2,7464 g $SrCl_2$ abzuziehen sind. Der Bodenkörper wiegt also nach Beendigung des Versuches 2,3294 g. Von diesen 2,3294 g sind aber 0,7867 g SrO, das entspricht einem Gehalt von 33,78 Gewichtsprozenten SrO. Hiermit läßt sich dann das Molverhältnis des Bodenkörpers an SrO berechnen, und zwar gilt, wenn a das Molgewicht von SrO, b das von $SrCl_2$ und p die soeben errechneten Gewichtsprozente SrO bedeuten, für das Molverhältnis:

$$\frac{\frac{p}{a}}{\frac{p}{a} + \frac{100 - p}{b}}.$$

Durch Umformung erhält man:

$$\frac{\frac{p}{a}}{\frac{p}{a} + \frac{100 - p}{b}} = \frac{\frac{p}{a}}{\frac{p - b + 100\,a - pa}{a \cdot b}}$$

$$= \frac{p}{a} : \frac{a \cdot b}{p \cdot b - p \cdot a + 100\,a}.$$

Daher ist $x = \frac{p \cdot b}{p(b - a) + 100\,a}$; hierbei ist $(b - a) = 54{,}92$; $a = 103{,}6$; $b = 158{,}52$; $p = 33{,}78$. Durch Einsetzen der Zahlenwerte errechnet man x zu 0,4384 entsprechend 43,84 Molprozenten SrO im Bodenkörper. Auf diese Weise wurden alle in Spalte 5 der Tabelle verzeichneten Werte gefunden.

Strontiumchlorid-Wasserdampf.

Die Abbauversuche von $SrCl_2$ mit H_2O-Dampf sind bei 953°, 987°, 1006°, 1026° und 1041° durchgeführt worden. Die erhaltenen Ausbeuten in Gewichtsprozenten HCl in Abhängigkeit vom SrO-Gehalt des Bodenkörpers gibt die Fig. 6 wieder, während in Tabelle 4 die dazugehörigen Zahlenwerte zusammengestellt sind. Die Ausbeuten an HCl bei 953° betrugen wenig mehr als 1% und streben einem konstanten Wert zu, der nach dem Schmelzdiagramm (vgl. Fig. 1) bei dieser Temperatur ungefähr bei einer Bodenkörperzusammensetzung von 12 Molprozenten SrO erreicht sein müßte, weil hier im System $SrCl_2$—SrO als feste

Tabelle 4.

Strontiumchlorid und Wasserdampf.

1	2	3	4	5	6
Lfd. Nr.	Millimol HCl	Millimol H_2O	Insgesamt freigemachte g HCl	Molverhältnis SrO	Gewichtsprozente HCl im Gas
Versuch I. Temp. 953,5° C = 1226,7° abs. Einwaage: 1,2820 g $SrCl_2$.					
1	0,201	29,734	0,0208	0,0354	1,35
2	0,392	66,027	0,0351	0,0596	1,19
3	0,387	67,253	0,0492	0,0830	1,21
Versuch II. Temp. 987,0° C = 1260,2° abs. Einwaage: 2,3462 g $SrCl_2$.					
1	1,089	44,033	0,0731	0,0678	4,77
2	1,018	41,999	0,1103	0,1022	4,67
3	1,405	84,632	0,1938	0,1772	3,25
4	1,230	78,948	0,2386	0,2211	3,06
5	1,138	83,292	0,2802	0,2595	2,69
6	1,940	154,510	0,3509	0,3250	2,48
7	1,654	163,170	0,4112	0,3809	2,01
8	0,790	100,490	0,4400	0,4077	1,57
9	0,700	91,216	0,5011	0,4578	1,52
10	0,710	92,786	0,5496	0,5091	1,53
11	0,482	67,497	0,5973	0,5534	1,43
12	0,575	74,732	0,6669	0,6177	1,53
13	0,617	80,707	0,7063	0,6542	1,52
14	0,254	44,019	0,7279	0,6742	1,15
15	0,239	63,256	0,7913	0,7330	0,76
16	0,191	57,989	0,7983	0,7395	0,66
17	0,318	103,010	0,8171	0,7569	0,62
Versuch III. Temp. 1006° C = 1279,2° abs. Einwaage: 2,7469 g $SrCl_2$.					
1	3,022	34,891	0,1100	0,0872	14,92
2	1,844	31,098	0,2579	0,2041	10,72
3	2,247	37,376	0,3398	0,2688	10,85
4	1,779	32,495	0,5539	0,4384	9,99
5	1,276	23,954	0,6004	0,4751	9,73
6	1,225	27,955	0,6451	0,5102	8,15
7	1,137	32,956	0,6866	0,5436	6,53
8	0,887	27,030	0,7189	0,5582	6,23
9	0,902	30,990	0,7556	0,5976	5,56
10	0,412	16,318	0,8035	0,6358	4,86
11	0,801	59,253	0,8320	0,6584	2,67
12	0,784	98,320	0,8606	0,6811	1,59
13	0,417	49,429	0,8758	0,6929	1,68
14	0,461	66,743	0,8926	0,7063	1,35
15	0,218	69,645	0,9180	0,7263	0,63
16	0,078	59,177	0,9260	0,7326	0,27
Versuch IV. Temp. 1026,5° C = 1299,7° abs. Einwaage: 2,8246 g $SrCl_2$.					
1	2,321	35,478	0,4101	0,3155	11,68
2	2,204	33,254	0,4906	0,3775	11,84
3	2,279	36,900	0,5737	0,4414	11,11
4	2,104	35,651	0,6504	0,5004	10,67
5	1,627	36,283	0,7097	0,5461	8,32
6	1,399	33,054	0,7608	0,5853	7,89
7	2,518	93,685	0,8526	0,6560	5,14
8	1,473	53,191	0,9063	0,6973	5,31
9	0,965	47,860	0,9415	0,7243	3,92
10	0,461	44,516	1,0062	0,7741	2,05
11	0,353	48,094	1,0196	0,7841	1,46
12	0,360	49,168	1,0323	0,7939	1,46
13	0,173	40,664	1,0478	0,8196	0,85

Tabelle 4 (Fortsetzung).

1	2	3	4	5	6
Lfd. Nr.	Millimol HCl	Millimol H_2O	Insgesamt freigemachte g HCl	Molverhältnis SrO	Gewichtsprozente HCl im Gas
Versuch V. Temp. 1041° C = 1314,2° abs. Einwaage: 3,2016 g $SrCl_2$.					
1	4,426	60,159	0,387	0,2628	12,95
2	3,607	53,006	0,519	0,3521	12,11
3	2,904	43,261	0,632	0,4292	11,96
4	4,812	97,416	0,905	0,6140	9,79
5	1,266	33,562	0,951	0,6453	7,09
6	1,399	36,029	1,002	0,6802	7,29
7	1,060	36,076	1,040	0,7060	5,61
8	0,779	39,736	1,069	0,7256	3,82
9	1,325	89,944	1,117	0,7582	2,90
10	0,742	55,935	1,144	0,7766	2,62
11	0,572	55,701	1,165	0,7908	2,04
12	0,482	52,856	1,1826	0,8030	1,81
13	0,164	18,392	1,1988	0,8132	1,75

Phase die Verbindung [4 $SrCl_2 \cdot SrO$] auftritt, und demnach das Gleichgewicht $SrCl_2 + (H_2O) \rightleftarrows$ [Oxychlorid][1]) + 2 (HCl) bivariant ist. Der Abbauversuch wurde bald abgebrochen, weil die Ausbeuten an HCl sehr gering waren und demgemäß die Gesamtdauer des Versuches zu viel Zeit in Anspruch genommen haben würde. Die Isotherme bei 987° gibt nach einem anfänglichen Abfall der HCl-Ausbeute bei einem Molverhältnis von 0,17 SrO im Bodenkörper in Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm, wonach bei diesem Gehalt die Ausscheidung des Oxychlorides 4 $SrCl_2 \cdot SrO$ beginnt, einem konstanten Wert für die Salzsäureausbeute, der durch das Auftreten der festen Phase 4 $SrCl_2 \cdot SrO$ begründet ist. Die Ausbeute sinkt im weiteren Kurvenverlauf bei $\approx 0{,}21$ SrO sprungartig von 3,2 auf 2,5% HCl ab, weil die Oxychloridausscheidung einmal aus SrO-ärmeren, dann aus SrO-reicheren Schmelzen erfolgt. Der Abfall der Ausbeute zwischen 30 und 40 Molprozenten SrO im Bodenkörper ist bedingt durch das Auftreten von Schmelze in dem Gebiet zwischen *CDM* des Schmelzdiagramms. Vom Molverhältnis 0,4 bis 0,66 SrO im Bodenkörper liefert der Versuch die konstanten Werte von 1,5% HCl. Diese Konstanz ist in Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm durch die Sättigung der Schmelze an dem zweiten Oxychlorid von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $SrCl_2 \cdot 2$ SrO bedingt. Entsprechend der Formel dieses Oxychlorides tritt eine nochmalige Abnahme der HCl-Ausbeuten im weiteren Verlauf der Abbauisotherme auf, nachdem im Bodenkörper die Konzentration des SrO über 66 Molprozente gestiegen ist. Die Konstanz der HCl-Werte im letzten Teil des Kurvenzuges ist darauf zurückzuführen, daß hier als feste Phase im Gleichgewicht neben $SrCl_2 \cdot 2$ SrO noch SrO vorhanden ist. Der Abbauversuch bei 1006° nimmt einen ähnlichen Verlauf. Nach anfänglichem Absinken wird die Salzsäureausbeute bei einer Bodenkörperzusammensetzung vom Molverhältnis 0,33 SrO konstant. Zwischendurch bei 23 Molprozent SrO zeigt die Abbaukurve noch einen Wendepunkt, höchstwahrscheinlich weil sich das Oxychlorid 4 $SrCl_2 \cdot SrO$ eben noch bildet. Von 33 Molprozent SrO ab tritt im Bodenkörper das Oxychlorid $SrCl_2 \cdot 2$ SrO als feste Phase auf, die HCl-Ausbeute bleibt daher bis $\sim 0{,}47$ SrO konstant und erreicht

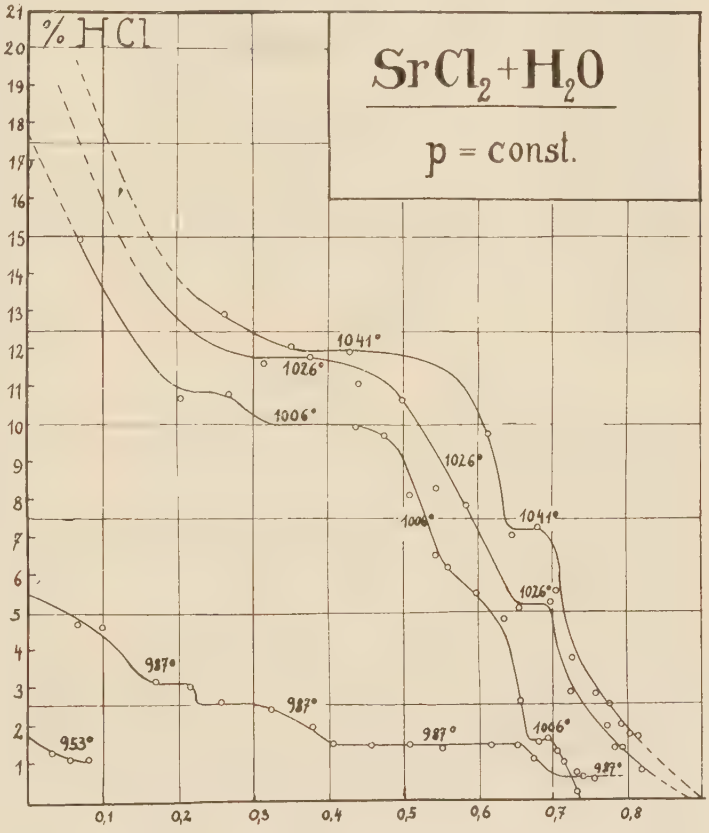

Fig. 6.

nach einem abermaligen heftigen Abfall wiederum konstante, um 1,6% liegende Werte, wenn die SrO-Konzentration im Bodenkörper über 66 Molprozent gestiegen ist, um dann bald auf minimale Werte herunterzugehen. Wenn man von den durch Temperaturdifferenzen bedingten Unterschieden der Absolutwerte absieht, zeigen die Abbauisothermen 1026 und 1041° C ein vollkommen übereinstimmendes Bild. Bei einem Molverhältnis von 0,35 bis

[1]) Die eckigen Klammern bedeuten den festen, die runden den gasförmigen Zustand, für die Schmelzen werden keine Klammern gesetzt.

0,45 SrO im Bodenkörper bleibt die HCl-Ausbeute konstant, um nach starkem Abfall bei 66 Molprozent SrO wieder einen horizontalen Verlauf zu nehmen, ehe sie auf geringere Werte heruntergeht. Überblickt man die Kurvenzüge der Fig. 6 in ihrer Gesamtheit, so ergibt sich insofern eine Übereinstimmung, als bei allen Versuchen die Ausbeute nach anfänglich höheren absinkenden Werten, die dem Gleichgewicht Chloridschmelze + (H_2O) ⇄ SrO-reichere Chloridschmelze + (HCl) zugehören, eine vorübergehende Konstanz erreicht, die dem Gleichgewicht $SrCl_2$(Schmelze) + (H_2O) ⇄ $[SrCl_2 \cdot 2\ SrO]$ + 2 (HCl) zugeordnet ist. Oberhalb 66 Molprozent SrO tritt ein nochmals konstantes kurzes Stück auf, das dem Gleichgewicht $[SrCl_2 \cdot 2\ SrO] + (H_2O)$ ⇄ 3 [SrO] + 2 (HCl) zukommt. Die Isotherme bei 987° gibt im Konzentrationsbereich 0,17 bis 0,3 noch die HCl-Ausbeuten für die Gleichgewichte: Chloridschmelze + (H_2O) ⇄ $[4\ SrCl_2 \cdot SrO]$ + (HCl) und $[4\ SrCl_2 \cdot SrO]$ + (H_2O) ⇄ SrO-reichere Chloridschmelze + (HCl). Der Verlauf der Abbauisothermen liefert mithin noch eine Stütze für das Auftreten des Oxychlorides *II* $[SrCl_2 \cdot 2\ SrO]$ im Zustandsdiagramm der Fig. 1. Der ziemlich starke Abfall der HCl-Ausbeuten bei Bodenkörperzusammensetzungen von mehr als 75 Molprozent SrO wäre dann so zu deuten, daß durch die überwiegende Verfestigung der Schmelze, die Zersetzung von Chlorid bzw. Oxychlorid durch Wasserdampf stark behindert wird und demgemäß die Einstellung der Gleichgewichtswerte erschwert wird.

Bariumchlorid + Wasserdampf.

Der erste Abbauversuch des $BaCl_2$ mit Wasserdampf wurde bei 912° durchgeführt, also noch unterhalb des Schmelzpunktes des reinen $BaCl_2$. Diese Abbauisothermen, sowie die für 970, 1058, 1079, 1141 und 1145° gibt die Fig. 7, die dazugehörigen Zahlenwerte findet man in Tabelle 5. Bei 912° müssen nach dem Schmelzdiagramm Fig. 2 anfänglich festes $BaCl_2$ neben gesättigter Schmelze vorliegen, es muß sich also das bivariante Gleichgewicht $[BaCl_2]$ + (H_2O) = Schmelze + (HCl) ausbilden, das konstante Ausbeuten liefert. Hat der Bodenkörper durch den Umsatz einen Gehalt an 0,09 BaO erreicht, so nehmen die HCl-Ausbeuten ab, um bei 0,14 BaO wieder einen konstanten Wert (1,5%) zu erreichen. Dieser trivariante Charakter der Reaktion stimmt mit dem Auftreten ungesättigter Schmelze im Bereich *AEC* des Schmelzdiagrammes überein. Bei 970° fällt die HCl-Ausbeute anfänglich stark ab, da bis zum Molverhältnis 0,175 BaO nur flüssige Phase als Bodenkörper da ist. Das Auftreten konstanter Werte bei 19 Molprozent BaO ist darauf zurückzuführen, daß Oxychlorid als fester Bestandteil sich ausscheidet. Bei 1050° wird die HCl-Konzentration schon bei 8 Molprozent BaO konstant, d. h. daß 3 Phasen vorliegen müssen. Da aber nach dem Schmelzdiagramm die Abscheidung einer festen

Tabelle 5.
Bariumchlorid und Wasserdampf.

1	2	3	4	5	6
Lfd. Nr.	Millimol HCl	Millimol H_2O	Insgesamt freigemachte g HCl	Molverhältnis BaO	Gewichtsprozente HCl im Gas
Versuch I. Temp. 912,5° C = 1185,7° abs. Einwaage: 3,265 g $BaCl_2$.					
1	0,498	34,461	0,0291	0,0256	2,84
2	0,602	36,987	0,0511	0,0447	3,19
3	0,766	54,400	0,0790	0,0691	2,77
4	0,594	52,829	0,1007	0,0881	2,23
5	0,965	106,78	0,1359	0,1189	1,80
6	0,726	102,22	0,1624	0,1420	1,42
7	0,351	42,78	0,1752	0,1532	1,63
8	0,424	64,367	0,1807	0,1580	1,31
9	0,572	87,052	0,2280	0,1584	1,31
Versuch II. Temp. 970,0° C = 1243,2° abs. Einwaage: 2,3772 g $BaCl_2$.					
1	1,409	47,981	0,0514	0,0617	5,61
2	0,636	35,326	0,0746	0,0896	3,52
3	0,604	40,482	0,1142	0,1373	2,93
4	0,392	36,302	0,1482	0,1780	2,14
5	0,204	19,880	0,1556	0,1870	2,04
6	0,170	15,448	0,2247	0,2699	2,18
7	0,186	17,514	0,2314	0,2780	2,11
8	0,127	11,802	0,2351	0,2825	2,14
9	0,512	51,303	0,2538	0,3049	1,98
10	0,869	88,350	0,2855	0,3429	1,95
11	0,880	97,060	0,3176	0,3815	1,80
12	0,382	44,460	0,35277	0,4235	1,71
13	0,636	75,040	0,3759	0,4516	1,69
14	0,856	101,470	0,4072	0,4891	1,68
15	0,647	84,298	0,4492	0,5395	1,53
16	0,723	90,473	0,4755	0,5713	1,59
17	0,282	35,513	0,5298	0,6363	1,50
18	0,413	62,490	0,5915	0,7104	1,32
Versuch III. Temp. 1058° C = 1331,2° abs. Einwaage: 2,2590 g $BaCl_2$.					
1	0,224	4,4866	0,0161	0,0204	9,18
2	0,394	14,483	0,030	0,0385	5,22
3	0,037	1,535	0,032	0,0402	4,65
4	0,128	6,829	0,045	0,0573	3,66
5	0,509	31,119	0,063	0,0808	3,21
6	0,583	34,184	0,085	0,1077	3,34
7	1,473	82,285	0,138	0,1756	3,50
8	1,500	94,064	0,168	0,2141	3,13
9	1,102	66,825	0,208	0,2639	3,23
10	1,249	88,136	0,259	0,3285	2,79
11	0,751	53,665	0,343	0,4348	2,76
12	0,360	24,888	0,357	0,4515	2,85
13	0,705	52,599	0,382	0,4840	2,64
Versuch IV. Temp. 1079,° C = 1352,2° C abs. Einwaage: 2,1298 g $BaCl_2$.					
1	0,902	43,329	0,1000	0,1343	4,04
2	0,818	38,626	0,1299	0,1742	4,11
3	1,749	104,67	0,2571	0,3448	3,27
4	2,764	161,46	0,3579	0,4802	3,34
5	1,921	114,50	0,4280	0,5739	3,28
6	1,852	116,19	0,4955	0,6644	3,13
7	0,548	101,27	0,5520	0,7250	3,00
Versuch V. Temp. 1141,0° C = 1414,2° abs. Einwaage: 3,0040 g $BaCl_2$.					
1	2,385	23,170	0,0869	0,0660	17,24
2	1,442	28,265	0,1395	0,1326	9,36
3	1,985	41,282	0,3161	0,3006	8,87
4	2,051	44,100	0,3909	0,3716	8,61
5	1,532	40,816	0,4468	0,4248	7,06
Versuch VI. Temp. 1145° C = 1418,2° abs. Einwaage: 2,1120 g $BaCl_2$.					
1	1,999	38,006	0,2114	0,2860	9,62
2	1,152	25,655	0,3283	0,4441	8,33

Phase aus dem flüssigen Zustand erst bei einem Molbruch von 0,22 bis 0,33 BaO eintritt, ist nur die Erklärung möglich, daß eine Entmischung der Schmelzen eingetreten ist, die auch durch den eingeknickten Verlauf der Schmelzpunktskurve *CWSD* im Gebiet zwischen 25 und 35 Molprozent BaO nahegelegt wird. Das Entmischungsgebiet ist im Diagramm Fig. 2 durch Schraffierung angedeutet. Die Abscheidung des festen Bodenkörpers Oxychlorid $BaCl_2 \cdot 3\ BaO$ macht sich also bei diesem Versuch ebenso wie auf der Abbauisothermen bei 1079° nur durch eine schwache Erniedrigung der HCl-Ausbeuten bei etwa 0,33 BaO bemerkbar. Die erste Konstanz der HCl-Ausbeuten bei 1079° wird

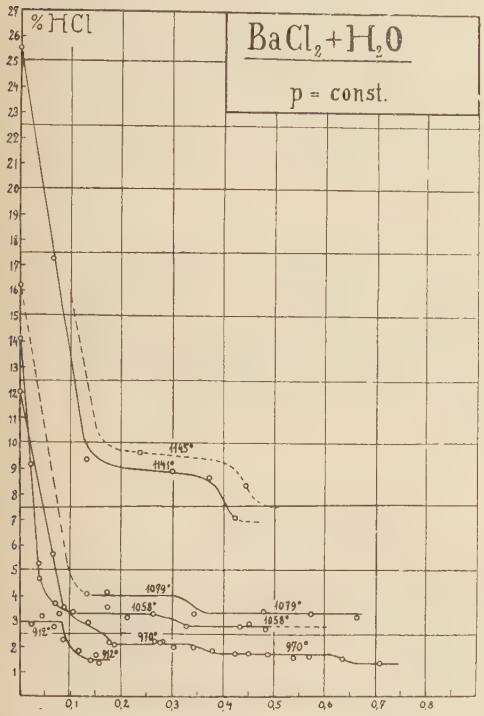

Fig. 7.

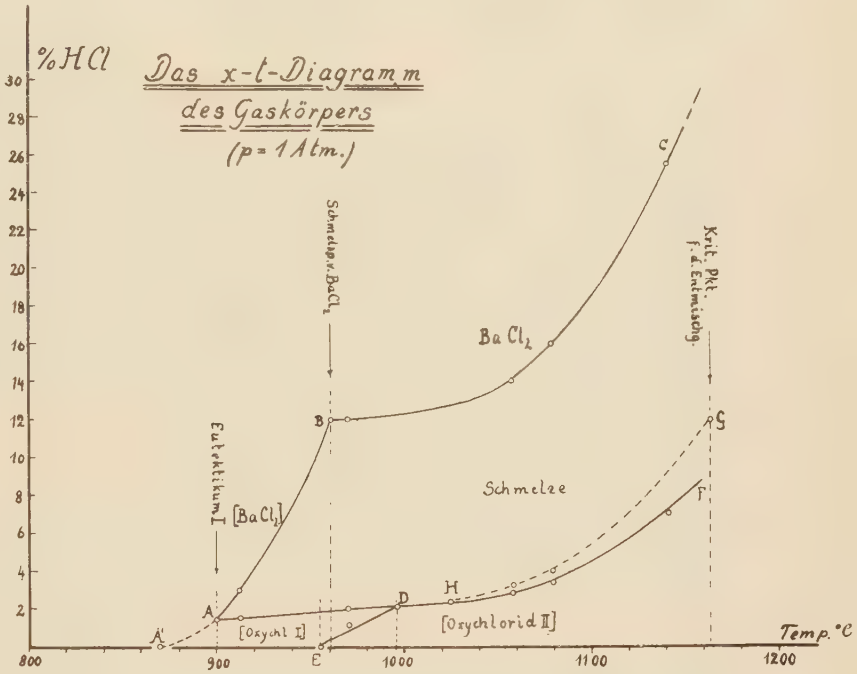

Fig. 8.

bei etwa 0,12 BaO erreicht mit 4,05% HCl. Aus dem Kurvenverlauf bei 1141°, anfängliche HCl-Ausbeute etwa 26% (extrapoliert), ist zu entnehmen, daß das Entmischungsgebiet im flüssigen Zustande etwa von 0,15 bis 0,35 BaO reicht, das zwischen 0,35 und 0,45 eine homogene flüssige Phase vorliegt, demgemäß die HCl-Ausbeute absinkt, um konstant zu werden, wenn in Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm bei etwa 0,45 BaO die Ausscheidung von festem Bodenkörper, Oxychlorid *II*, beginnt.

Die zwischen den einzelnen Phasen bei den entsprechenden Temperaturen auftretenden Gleichgewichte nebst den zugehörigen HCl-Ausbeuten lassen sich sehr gut aus dem *x-t*-Diagramm (vgl. Fig. 8) ablesen, das auf Grund der Daten der Fig. 7 gezeichnet ist. So gibt die Kurve *AB* die prozentischen Gleichgewichtsausbeuten an HCl über festem $BaCl_2$, das sich im Gleichgewicht mit seiner an BaO gesättigten Schmelze befindet, in Abhängigkeit von der Temperatur. Beim Schmelzpunkt des $BaCl_2$, 962°, geht dieses Gleichgewicht in ein anderes über, das geschmolzenes reines $BaCl_2$ bei der Umsetzung mit Wasserdampf gibt. Die Gleichgewichtskonzentrationen an HCl, die der Kurve *BC* entsprechen, sind maximale Werte, da nur 2 Phasen vorliegen. Das ganze Feld *CBADF* gibt die Gleichgewichtskonzentrationen an HCl wieder, die sich über flüssigen $BaCl_2$—BaO-Mischungen einstellen. Die Kurve *AD* entspricht der Umsetzung der an BaO gesättigten $BaCl_2$-Schmelze zu Oxychlorid *I* (= $BaCl_2 \cdot 2\ BaO$). In dem Punkt *A*, der dem Eutektikum zwischen Oxychlorid *I* und $BaCl_2$ entspricht und der bei 900° liegt, geht diese Kurve in die Gleichgewichtskurve *A*—*A'* über, die den Umsatz von festem $BaCl_2$ zu festem Oxychlorid *I* wiedergibt. Im Punkte *D*, bei 995° tritt ein inkongruentes Schmelzen des Oxychlorides ein unter Bildung von Schmelze und Oxychlorid *II* (= $BaCl_2 \cdot 3\ BaO$). Das Feld des Oxychlorides *I* muß hier also sein Ende erreichen, die Kurve *AD* geht in die Kurve *DF* über, die dem Gleichgewicht zwischen an BaO gesättigter $BaCl_2$-Schmelze und Oxychlorid *II* entspricht. In dem monovarianten Punkt *D* mündet außerdem noch eine dritte Dreiphasenkurve, *E*—*D*, die das Gleichgewicht: Festes Oxychlorid *I* + Wasserdampf = Festes Oxychlorid *II* + 2 (HCl) gibt. Von etwa 1022° ab, dem Punkt *H*, verläuft noch eine gestrichelte Kurve *H*—*G* in das Feld der $BaCl_2$—BaO-Schmelzen, die

die Gleichgewichtswerte über den im Entmischungsgebiet im Gleichgewicht befindlichen beiden gesättigten flüssigen Phasen wiedergibt. Diese Gleichgewichtskurve besitzt, wie jede Dampfkurve, einen kritischen Punkt, der bei etwa 1165° liegt. Die Kurven der Fig. 8 geben also die vorliegenden bivarianten Gleichgewichte, die Felder das Gebiet der trivarianten Gleichgewichte. Nur in den Schnittpunkten *A* und *D* liegen monovariante Gleichgewichte vor, deren zugehörige HCl-Ausbeuten vom Druck, unter dem des Systems steht, unabhängig sind. Die dem bivarianten Gleichgewicht zugeordneten HCl-Ausbeuten werden durch steigenden Druck zu niederen Werten verschoben und umgekehrt. Im Hinblick auf gesteigerte HCl-Ausbeute bei der H_2O-Dampfeinwirkung würde also ein Arbeiten unter vermindertem Druck günstiger sein.

Calciumchlorid + Wasserdampf.

Trotz vieler Bemühungen konnten in diesem System keine reproduzierbaren Abbaukurven erhalten werden. Anscheinend sind die der Untersuchung dieses Systems entgegenstehenden Reaktionshemmnisse[1]), vielleicht bedingt durch Schichtenbildung des Bodenkörpers, so groß, daß eine eindeutige Klärung wenigstens in quantitativer Beziehung unmöglich ist. Rein qualitativ steht der Verlauf der erhaltenen Abbaukurven mit dem in Fig. 3 gegebenen Zustandsdiagramm in Übereinstimmung, bis bei höheren Gehalten des Bodenkörpers statt der erwarteten, dem Gleichgewicht Schmelze + $(H_2O) \rightleftarrows [CaO] + (HCl)$ zugehörigen konstanten HCl-Ausbeuten kontinuierlich abfallende HCl-Ausbeuten auftreten. Dieser Abfall wurde bei folgenden Temperaturen und CaO-Gehalten beobachtet:

t^0 =	806	814	820	848	1004
Molenbruch CaO =	0,36	0,44	0,45	0,55	0,4

Die dem genannten Gleichgewicht entsprechenden, vorübergehend auftretenden konstanten HCl-Ausbeuten betragen:

t^0 = 806	% HCl = ~ 6,5	bei 0,26—0,36 CaO
814	9,0	0,26—0,44 CaO
820	4,7	0,28—0,45 CaO
848	~ 6,6	0,27—0,55 CaO
1004	19,7	0,30—0,40 CaO.

Wie aus dieser Aufstellung hervorgeht, ist die Temperaturabhängigkeit dieser konstanten HCl-Ausbeuten keine geordnete. Die bei Temperaturen unterhalb 820° und Gehalten an CaO zwischen 0,1 bis 0,21 erhaltenen, einigermaßen konstanten HCl-Ausbeuten gibt die folgende Aufstellung:

t^0 = 782	% HCl = 6,0	bei 0,12—0,20 CaO
782	3,0	0,10—0,14 CaO
783	2,0	0,10—0,18 CaO
806	10,1	0,15—0,20 CaO
814	11,8	0,17—0,20 CaO
820	9,7	0,16—0,20 CaO.

Diese Ausbeuten würden dem Gleichgewicht Schmelze + $(H_2O) \rightleftarrows [4\ CaCl_2 \cdot CaO] + (HCl)$ zuzuordnen sein. Auch ihre Temperaturabhängigkeit ist keine geordnete. Die hier gegebenen Zahlen sollen daher weniger quantitative Angaben über die bei der Wasserdampfeinwirkung auf $CaCl_2$ vorliegenden Gleichgewichte geben, als vielmehr einen Überblick über die hierbei zu erhaltenen HCl-Mengen.

Diese HCl-Mengen, die anfangs recht erhebliche Werte (25% HCl bei 850°, 50% [extrapoliert] bei 1000°) im Ausgangsgas annahmen, fallen jedoch mit steigendem Umsatz sehr rasch ab, so daß eine vollkommene Aufspaltung bei obigen Temperaturen erst nach langer Zeit, vielleicht überhaupt nicht, erreichbar ist.

Zusammenfassung.

Es wurden die Zustandsdiagramme der Erdalkalichlorid-Oxyd-Systeme untersucht, sowie die Einwirkung von Wasserdampf auf Erdalkalichloride. Im System $SrCl_2$—SrO konnte die kongruent schmelzende Verbindung 4 $SrCl_2 \cdot$SrO festgestellt und ein zweites Oxychlorid $SrCl_2 \cdot 2$ SrO mit inkongruentem Schmelzpunkt wahrscheinlich gemacht werden. $SrCl_2 \cdot 2$ SrO weist bei 1022° einen Umwandlungspunkt auf. Die Eutektika liegen bei 825 und 950° bei Molenbrüchen von 0,05 und 0,28 SrO. Im System $BaCl_2$ + BaO konnte das Auftreten zweier Oxychloride $BaCl_2 \cdot 2$ BaO und $BaCl_2 \cdot 3$ BaO wahrscheinlich gemacht werden. Das Auftreten des $BaCl_2$ in 2 Modifikationen veranlaßt die Ausbildung eines stabilen und instabilen Systems. Das Eutektikum zwischen $BaCl_2$ und $BaCl_2 \cdot 2$ BaO des stabilen Systems liegt bei 900° und 0,125 BaO, das des instabilen bei 880° und 0,15 BaO; der inkongruente Schmelzpunkt des $BaCl_2 \cdot 2$ BaO bei 995°. Ferner muß noch, unterstützt durch die Befunde der Wasserdampfversuche, in einem gewissen Gebiet der chloridreichen Schmelzen eine Entmischung in 2 gesättigte Schmelzen angenommen werden. Im System $CaCl_2$—CaO konnte in Übereinstimmung mit dem Sr-System die Existenz eines Oxydchlorides 4 $CaCl_2 \cdot$ CaO nachgewiesen werden, das kongruent bei 839° schmilzt und bei 700° eine Um-

[1]) Vielleicht wird auch die $CaCl_2$-Schmelze, im Gegensatz zu den $SrCl_2$- und $BaCl_2$-Schmelzen zu stark durch die einzig als Gefäßmaterial in Frage kommende Magnesia aufgesaugt.

wandlung erleidet. Die Eutektika zwischen $CaCl_2$ und 4 $CaCl_2 \cdot CaO$ und 4 $CaCl_2$ CaO und CaO liegen bei 750 und 800°.

Eine Zersetzung der Erdalkalichloride durch Wasserdampf wird erst bei Temperaturen ihres Schmelzpunktes, resp. oberhalb merklich. $SrCl_2$ bei 950°, $BaCl_2$ bei 910° und $CaCl_2$ bei 780°. Die Abbauisothermen wurden für $SrCl_2$ für Temperaturen von 950 bis 1040°, für $BaCl_2$ zwischen 910 bis 1145° und für $CaCl_2$ zwischen 870 bis 1000° untersucht, und die erhaltenen Ergebnisse auf Grund der aufgestellten Zustandsdiagramme diskutiert.

Es drängt mich, an dieser Stelle meinem hochverehrten langjährigen Lehrer, Herrn Prof. Dr. phil. B. Neumann, für die Anregung zu dieser Arbeit und die bei ihrer Durchführung bewiesene rege Förderung meinen allerverbindlichsten Dank abzustatten.

Gleichzeitig danke ich auch aufrichtig Herrn Privatdozent Dr. phil. C. Kröger für die tatkräftige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit angedeihen ließ.

Lebenslauf.

Am 26. Dezember 1904 wurde ich, Herbert Jüttner, zu Glogau als Sohn des Kaufmannes Gustav Jüttner und seiner Ehefrau Anna geboren. Ich besuchte ab Ostern 1914 das Staatliche evangelische Gymnasium in Glogau, das ich Ostern 1923 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Oktober desselben Jahres an studierte ich an der Technischen Hochschule zu Breslau Chemie und legte im Juli 1929 daselbst meine Diplomprüfung mit gutem Erfolg ab.

Von Juli 1932 bis August 1934 war ich im Institut für Chemische Technologie der gleichen Hochschule mit der Ausführung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig
Printed in Germany